

## キノリンの空気酸化(第2報) : 高沸点タール塩基類 酸化利用に関する研究(第6報)

その他(別言語等) のタイトル	Air Catalytic and Non Catalytic Oxidation of Quinoline (2)
著者	小松 藤男
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	2
ページ	283-306
発行年	1959-06-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3126">http://hdl.handle.net/10258/3126</a>

# キノリンの空気酸化 (第2報)

[高沸点タール塩基類酸化利用に関する研究 (第6報)]

小 松 藤 男

## Air Catalytic and Non Catalytic Oxidation of Quinoline (II)

Fujio Komatsu

### Abstract

In the previous reports, in order to synthesize pyridine from quinoline, the air catalytic oxydation had been carried out with catalyst,  $V_2O_5$ ,  $Sn(VO_3)_4$ ,  $Fe(VO_3)_3$ ,  $KVO_3$ ,  $AgVO_3$  between  $450^\circ C$  and  $550^\circ C$ . A purpose of this experiment was to manufacture nicotinic acid rather than pyridine in its utilization by change of the conditions of the oxydation between  $300^\circ C$  and  $500^\circ C$ .

Further-more non catalytic air oxydation using quartz as a reaction pipe was done. The following results obtained:

- 1) In best conditions of non catalytic air oxydation, maximum yields of nicotinic acid were 14% at  $430^\circ C$ .
- 2) In air catalytic oxydation with  $SnO_2$  catalyst, maximum yield of pyridine was 50% at  $400^\circ C$ , the theoretical air volume ratio 9.9. Its reaction proceeded violently to produce pyridine from nicotinic acid. By the effect of chlorine, the yield was extremely decreased.
- 3) In the compound catalysts of  $Sn(VO_3)_4$  and  $SnO_2$ , in general, the yields of nicotinic acid decreased in order by decreasing the mole ratio of the latter to the former. Maximum yield of (1:1) mole ratio of these was 65.5% in the conditions of reaction temperature  $450^\circ C$ , space velocity 33300, reaction time over 1.5hr and sample velocity 3g/hr, maximum yield of (1:3) mole ratio was 75%, in the best conditions of  $400^\circ C$ , space velocity 33300, theoretical air volume ratio 3.8-4.0, 10 mesh size and 4.3-4.5 cc volume of pumice stone as carrier.
- 4) In study on material balance, these analyses had 3.5% error at maximum.
- 5) Thermodynamically, production of nicotinic acid was possible.

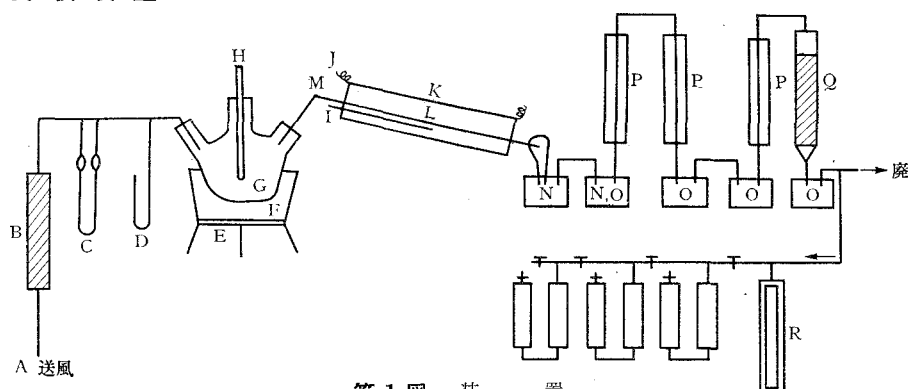
### I. 緒 言

前報<sup>1)</sup>に於て  $AgVO_3$ , 硫酸製造用触媒,  $Fe(VO_3)_3$ ,  $Sn(VO_3)_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $KVO_3$  を触媒とするキノリンの空気接触酸化について一部発表したが、何れもキノリンより直接ピリジンを合成する目的を以て行つたため、その条件はそれぞれ狭い範囲でなされた。併し利用面より考へるな

らば、キノリンの選択的酸化によつては、条件を変へることによりピリジン生成の一步前に於て抑制することにより、ニコチン酸並びにキノリン酸を得ることは可能である。即ちビタミン B 中間体として気相酸化によつてニコチン酸を多量に生産することは価値あることであり、既にニコチン酸については米国では年産 1200 吨、我国では 170 吨で、主として農薬、医薬、家畜の飼料として生産額が増大しつつある。従つて中間体としてピリジン以外にニコチン酸を得る目的を以て行つたのが今回の実験の大意である。ニコチン酸の合成法は、1) ピリジン→ピリジンスルホン酸→ニコチンニトリル→ニコチン酸 (液相)、2)  $\beta$ -ピコリンの液相硫酸酸化<sup>2)</sup>、3) 2-メチル-5 エチルピリジンの液相酸化<sup>3)</sup>、4) ニコチンの気相酸化<sup>4)</sup>、電解酸化<sup>5)</sup>、ニコチン→ニコチンニトリル→ニコチン酸<sup>6-10)</sup>、5) キノリンの液相酸化<sup>11-16)</sup> と大別され、本邦では (5)、(3)、(1) の方式が大部分の様であるが、併し、ニコチン酸の高需要度から低廉な製造方式が望まれ、今回はタール溜分より分離されたキノリン (高沸点タール塩基類溜分中 41% 含有) を原料として、空気酸化によるニコチン酸の工業的合成法が一方法として考へられる。今回は以上の点より、第一に無触媒酸化並びに前報に用いた  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  に  $\text{SnO}_2$  を助触媒とするもの、 $\text{SnO}_2$  単元触媒につき、坩堝に軽石を用い、種々なる条件即ち、反応温度 300~500°C、空間速度、線速度、試料濃度、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ : $\text{SnO}_2$  のモル比変化、反応時間、最適坩堝容量、粒度、物質収支の検討を行い、かなりの良い結果について報告すると共に、キノリンよりピリジン、ニコチン酸生成可能になることを熱力学的に平衡恒数により示し、キノリン酸生成については、実験的に求められないこと並びに熱分解によつてベンゾール分は殆ど得られなかつた。これらの点について述べる。

## II. 実験の部

### (1) 実験装置



第 1 図 装 置

A 送 風 機	E ニクロム線	I 熱 電 対	M 反 応 管	Q 活 性 炭
B 乾 燥 管	F グリセリン浴	J ニクロム線	N 未反応物回収瓶	R ガス分析装置
C フローメーター	G 試 料	K 反 応 炉	O 硫酸吸収瓶	
D 圧 力 計	H 温 度 計	L 触 媒 層	P 冷 却 管	

用いた装置は第1図に示されるが、前報に於ける装置と若干異なる所は、試料を送り込む方法であり、前報に於ては滴下装置を用いたが、今回は空気の送風によつて一定の蒸気圧の試料を蒸気状態で送る点であり、反応を均一に行はしめる場合に良好である。従つて充分乾燥された空気によつて送られたキノリン蒸気と空気とによつて反応管(径 2.5 cm, 長さ 1 m)に於て無触媒酸化又は触媒酸化が行はれ、反応生成物並びに未反応物は(20~10%)硫酸溶液捕集瓶及び未反応物回収瓶に於て回収し、更に活性炭によつて充分捕集を行はせ、廃気ガスは夫々ガス分析装置 R に於て分析に供した。

## (2) 実験試料

(イ) 試料 富士製鉄株式会社製の 95% キノリンを精溜塔によつて 238~238.2°C 溜分のものに精溜したものを使用した。238°C 溜分 99% 程度の純度のキノリンを実験に使用したが、純粹の合成キノリンを用いた場合と酸化に於ては、殆ど変らない結果を示しているので、以後この程度のものを用いた。従つて前報の様に塩酸酸性塩化亜鉛の複塩を用いなくても実験に差支へがないので、精製は物理的方法によつた。

(ロ) 触媒 使用した触媒は  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  であり、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{SnO}_2$  は夫々次の方法によつて製造した。

### (例 1) $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 \cdot$ 触媒

無水の塩化第二錫 12 g を 200 cc の蒸溜水に溶解した溶液に 20 g のメタバナジン酸アンモンを 500 cc の沸騰水に溶解した溶液を加え、更にそれらの混合液に軽石を夫々の濃度になる様に加え、軽石に附着沈澱するバナジン酸第二錫を 20 l の蒸溜水によつて洗滌濾過し、100°C で乾燥し、5~20 mesh にして用いた。

### (例 2) $\text{SnO}_2 \cdot$ 触媒

無水の塩化第二錫適量を取り、之に蒸溜水を加え、充分溶解した上で、 $\text{NH}_3$  水を加え、充分中和し、更に軽石を適量添加し、生成する  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の揮発成分を蒸発せしめ、最後に軽石に附着沈澱する水酸化錫を蒸溜水にて洗滌濾過し、炉にて 400~450°C 範囲で灼熱酸化させ、得られた  $\text{SnO}_2$ /軽石を 100°C で充分乾燥後貯蔵する。

## (3) 分析方法及びその検討

第2図の様に硫酸吸収液は 30% NaOH 溶液で一度中和し、更に弱アルカリ性にして、塩基性物質とカルボン酸とを上層液及び下層液に分離し、上層液は Widmer 精溜器を用いるか、粗蒸溜によつてピリジン溜分並びにキノリン溜分に分別し得る。ピリジン溜分は過塩素酸塩にして回収する。前報では過塩素酸塩を重量分析に供したが、今回は更にアルカリで分解、上層液を  $\text{BrCN}$  及び Benzidine<sup>17-20)</sup> による発色を利用し、光電比色計 (520 m $\mu$ ) にかけて分析した点が異なる。更にキノリン溜分も前報に於ては  $2 \cdot \text{Quinoline} + 2\text{HCl} + \text{ZnCl}_2$  の複塩により重量分



析によつて求めたが、 $K_2Hg(SCN)_4$  による新しい分析法<sup>21)</sup> に改良を加えて容量分析によつた。又下層液は中和により芒硝を取り除き、その濾液を pH 3.8~4.0 に調整し、醋酸銅飽和溶液を加えて Cu-nicotinate として回収し、之より nicotinic acid に計算の上、収量を求めたが、更に銅塩は  $H_2S$  により nicotinic acid 溶液をつくり、濃縮及び再結し、m.p. 237°C の nicotinic acid が得られた。併し Cu 塩の回収は甚だ難しく、幾多の特許もあるが、何れも一長一短がある。本実験で知り得た事実は下層液の中和によつて芒硝を取除けば、殆どその濾液より得られる nicotinic acid 又はその Cu 塩は純粋のものが得られ易い点であるが、甚だ回収%は減少する事である。次に下層液の中和によつて芒硝をとらずに、pH 3.8~4.0 にした場合に Cu 塩は稍不純物を含む。併し乍らその回収%は減少しない点が分つた。即ち芒硝をとつた場合の回収率の低下は Na-nicotinate と芒硝との混在のまま廃去される事実が分かり、芒硝を取り除く操作では、n-butanol によつて又はエタノールを用いて Na 塩を弱酸性後の溶液を抽出すべき事が分かつた。又 nicotinic acid の回収には Cu 塩以外に重量分析には Pb-塩 が有効である。之の場合は中性より稍弱酸性で  $Pb(NO_3)_2$  を使い、Pb-nicotinate として回収も行つたが、Cu 塩とはほぼ同じ結果を示すことが分つた。

### III. 実験結果

本実験は大別して無触媒酸化並びに触媒酸化の二種類に分けられる。

#### I (イ) 無触媒酸化

不透明の石英管 (直径 2.5 cm, 長さ 1 m) を反応管として用いた。厳密に云へば、透明石英管によるのが望ましいのであるが、入手出来ず、不透明のものを使用したので、この結果には僅か乍らの変動があると考えられる。この実験では 300~500°C の反応温度範囲並びに線速度 22420~58155, 空気/キノリンのモル比, 90.5~478.0, 反応時間 1 時間として行つた結果は第 1 表に示される。

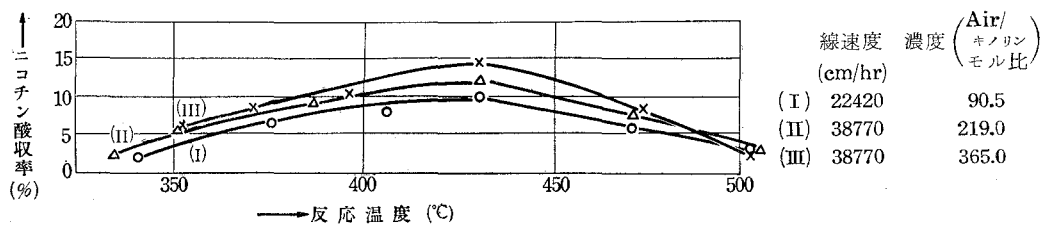
反応温度とニコチン酸の収率との関係を見るならば、線速度 22420, 38700, 濃度 (空気量/キノリン) 90.5, 365.0 の間では何れも 430°C 附近が最大であり、500°C 附近ではニコチン酸の酸化又は熱分解が行はれると考えられ、数%に減少する。又空気量/キノリンの濃度 156.0 で一定の場合の線速度と収率との関係を見れば、430°C に於ては線速度 38770 が最大の収率を示す。(実験番号 251, 254, 255) 又空気量/キノリンの濃度は 365.0 以上では余り影響がない。(実験番号 40, 43, 44)。従つて無触媒酸化が行はれる反応管の大きさが重要な要素を占めるので、それに応じて条件を変へねばならない。

#### I (ロ) 無触媒酸化 (磁製管による影響)

この実験は正確に無触媒反応とは云へない。即反応管に磁製管 Mullite (組成  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )

第 1 表 無 触 媒 酸 化 (石英管による)

実験番号	反応温度 (°C)	試料流量 (g/hr)	空気流量 (l/hr)	線 速 度 (cm/hr)	Air/キノリン (モル比)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 収 率 理論収率 (%)
25	350	7.0	110.0	22420	90.5	1	5.5
26	375	7.0	110.0	22420	90.5	1	6.0
27	405	7.0	110.0	22420	90.5	1	7.6
28	430	7.0	110.0	22420	90.5	1	10.0
29	470	7.0	110.0	22420	90.5	1	5.0
30	500	7.0	110.0	22420	90.5	1	3.0
31	330	5.0	190.0	38770	219.0	1	2.0
32	350	5.0	190.0	38770	219.0	1	5.8
33	385	5.0	190.0	38770	219.0	1	8.5
34	430	5.0	190.0	38770	219.0	1	12.0
35	470	5.0	190.0	38770	219.0	1	7.0
36	505	5.0	190.0	38770	219.0	1	4.0
37	350	3.0	190.0	38770	365.0	1	6.5
38	370	3.0	190.0	38770	365.0	1	8.0
39	395	3.0	190.0	38770	365.0	1	9.3
40	430	3.0	190.0	38770	365.0	1	14.0
41	470	3.0	190.0	38770	365.0	1	7.5
42	500	3.0	190.0	38770	365.0	1	5.0
43	435	2.5	190.0	38770	439.3	1	14.3
44	430	2.2	190.0	38770	478.0	1	14.1
251	430	7.0	190.0	38770	156.0	1	10.3
252	405	7.0	190.0	38770	156.0	1	7.9
253	350	7.0	190.0	38770	156.0	1	5.5
254	430	3.5	9.50	19385	156.0	1	9.5
255	435	10.5	285.0	58155	156.0	1	7.0



第 3 図 無 触 媒 酸 化 (石英管)

第2表 磁製管による酸化

(担体, 充填物なし) (Mullite;  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3% を含む。

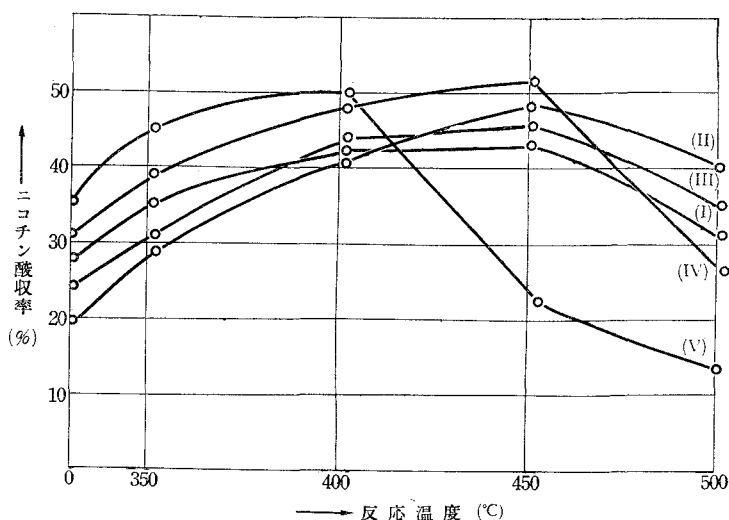
実験番号	反応温度 (°C)	試料流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	線速度 (cm/hr)	Air/キノリン (モル比)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 収率 理論収率 (%)
1	350	7.2	115.8	23600	82.0	1	34.6
2	400	7.2	115.8	23600	82.0	1	41.7
3	450	7.2	115.8	23600	82.0	1	44.5
4	500	7.2	115.8	23600	82.0	1	25.9
5	350	8.0	156.8	31930	113.5	1	28.3
6	400	8.0	156.8	31930	113.5	1	41.2
7	450	8.0	156.8	31930	113.5	1	49.0
8	500	8.0	156.8	31930	113.5	1	30.7
9	350	8.0	211.2	43014	137.0	1	30.5
10	400	8.0	211.2	43014	137.0	1	42.8
11	450	8.0	211.2	43014	137.0	1	46.8
12	500	8.0	211.2	43014	137.0	1	32.1
13	350	5.5	189.2	38431	199.0	1	38.7
14	400	5.5	189.2	38431	199.0	1	47.8
15	450	5.5	189.2	38431	199.0	1	51.3
16	500	5.5	189.2	38431	199.0	1	27.4
17	350	3.2	181.4	36945	342.5	1	45.4
18	400	3.2	181.4	36945	342.5	1	49.7
19	450	3.2	181.4	36945	342.5	1	22.5
20	500	3.2	181.4	36945	342.5	1	15.9
21	450	2.8	181.4	36945	372.8	1	20.5
22	400	2.5	181.4	36945	419.1	1	49.5
23	450	4.0	105.6	21507	137.0	1	47.0
24	450	12.0	316.8	64511	137.0	1	38

のものを使用した。これは後程材質分析の結果、これに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3% 程度混入して居り、石英管を用いた結果を比較すれば、第二表に示す如く、触媒として充填物は入らないが、結果的には器壁による触媒作用として考へられるもので、実際に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を軽石に充填せしものを用いても可なり 20~30% のニコチン酸を得ることから、磁製管の影響があることが確認された。

線速度 23600~43014, 反応温度 350~500°C, 試料流量 2.5~8.0 g/hr, 空気量/キノリンのモル比 82.0~419.1, 反応時間 1 時間を範囲として行つた結果は、第 4 図に於て示される様に

空気量/キノリン 342.5 以上を除けば、何れの線速度に於ても、450°C に於てニコチン酸の収量が最大であり (図 4, I~IV), 342.5 以上の空気量/キノリンモル比では、ニコチン酸収量の最大なる反応温度は 400°C に移行することが分る (図 4, V)。又線速度稍一定の場合、空気量/





第 4 図 無触媒酸化の反応温度と収率 (磁製管による影響)

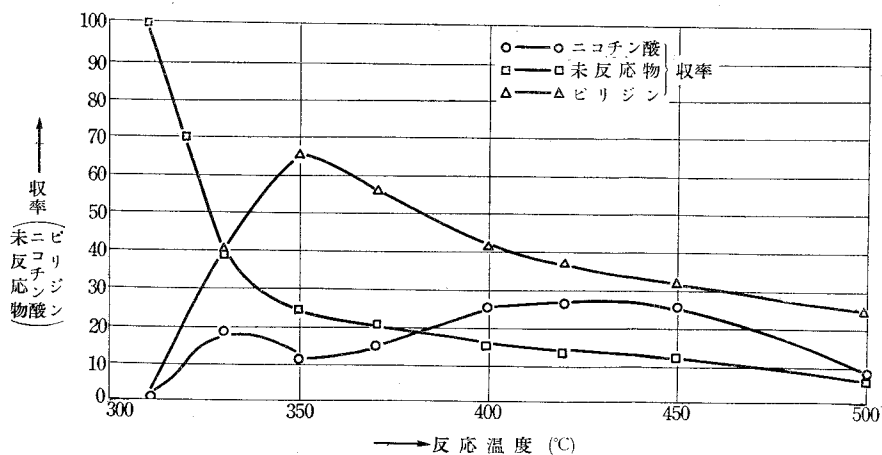
キノリン濃度増大では、350~400°C に於て、ニコチン酸の収量を増大し、450~500°C に於ては、同様にニコチン酸の収量の増大せんとする傾向が熱分解、酸化のため、逆に減少する結果を示し興味ある点である (第 2 表, 実験番号 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20)。又空気量/キノリンモル比一定では、線速度の影響は 21507~38431 では、一定の収率を示すが、それ以上ではニコチン酸の収量は低下する。又流量一定、滴下速度の影響では (表 13, 17; 19, 21), 350, 450°C を条件に入れると、高温 450°C ではニコチン酸の収率は滴下速度大と共に増大し、低温 350°C ではその収率は滴下速度小と共に増大することを示している。この関係は既報のイソキノリンの空気酸化の場合と類似する。

## II. 触媒酸化

この実験では反応管は不透明石英管を用いた。 $\text{SnO}_2$  を軽石に附着した触媒並びに  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  を軽石に附着した場合及び  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ ・触媒も何れも、無触媒酸化 (石英管を用いる) に比較して遙かにニコチン酸の収率は上昇するし、それに伴つてピリジンの収率も、特に増大する傾向にあるニコチン酸の熱分解及び酸化の反応速度の増進のため、上昇してくる。此等について次の如く分けて示す。

第3表  $\text{SnO}_2$  触媒 (0.08 g/cc) (5~10 mesh)

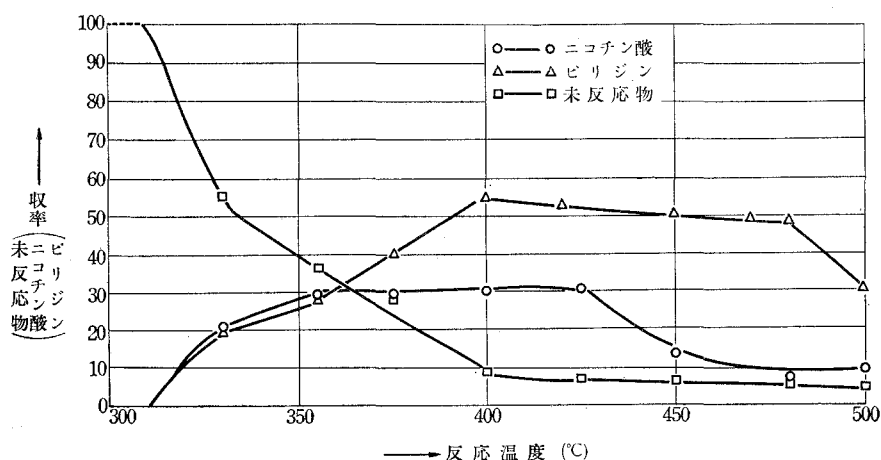
実験 番号	反 応 温 度 (°C)	浴 温 (°C)	試料 流量 (g/hr)	空 気 流 量 ( $\ell$ /hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノリン (モル比)	反 応 時 間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)	ピリジン 理論収率 (%)	$\text{COCO}_2$ 理論収率 完全燃焼 (%)
45	330	315	9	175	38890	112.4	1	18.0	40.0	4
46	350	325	9	175	38890	112.4	1	10.0	60.5	2
47	370	342	9	175	38890	112.4	1	14.0	55.0	11
48	400	370	9	175	38890	112.4	1	26.0	40.0	19
49	420	380	9	175	38890	112.4	1	25.5	36.0	25
50	450	395	9	175	38890	112.4	1	25.0	32.0	32
51	500	425	9	175	38890	112.4	1	7.0	25.0	61
52	330	300	5	195	33000	225.0	1	20.1	19.5	4.5
53	355	310	5	195	33000	225.0	1	28.6	28.5	6.0
54	375	325	5	195	33000	225.0	1	28.8	40.0	6.0
55	400	345	5	195	33000	225.0	1	29.0	55.0	8.0
56	425	350	5	195	33000	225.0	1	29.0	52.0	12.0
57	450	390	5	195	33000	225.0	1	12.8	50.0	31.0
58	480	415	5	195	33000	225.0	1	6.0	48.5	40.0
59	500	430	5	195	33000	225.0	1	9.0	30.0	54.0 (error 3%)
60	350	315	3	195	33000	375.0	1	29.5	28.0	—
61	400	350	3	195	33000	375.0	1	30.5	54.5	—
62	450	390	3	195	33000	375.0	1	11.5	50.5	—
63	500	440	3	195	33000	375.0	1	5.0	33.0	—



第5図  $\text{SnO}_2$  触媒/軽石 ( $\text{Cl}_2$  なし) (0.35 g/4.5 cc 軽石) (5~10 mesh)  
カルボン酸, ピリジン, 未反応物の収率と反応温度  
(理論空気量比 4.97, 滴下速度 9 gr/hr)

II (4)  $\text{SnO}_2$  触媒/軽石 (0.35 g/4.5 cc) (5~10 mesh)

この実験では滴下速度(試料)は 3~9 g/hr に限定した。即ち 10 g/hr 以上又は 2 g 以下では、前者は収率は減少する。即ち反応管(直径 2.5 cm)の大きさに限度がある理由によるし、後者は実験的に甚だ難しく、分析に困難を来たすために、除いた。従つて空間速度 33000~38890 の間に於て空気流量 175~195 l/hr の範囲では、滴下速度 9 g/hr、理論空気量比約 5.07 の条件で、反応温度とニコチン酸収率との関係を見るならば、第 3 表、第 5 図の如く、400~425°C 間にニコチン酸の収率の最大点が見られる。併し、ニコチン酸の収率が無触媒酸化に比較し、意外に余り上昇しないのは、多量のニコチン酸生成が熱分解のために、完全燃焼及び、ピリジンへ脱炭酸化するためと考へられ、番号 48 に於て分かる如く、全転換率 85%、ニコチン酸及びピリジンへの転換率は 66% を示す点から、可なり反応が促進されている事が分かる。即ちこの場合は低温 350°C に於てピリジンの収率の最大点が現はれている。併し、350°C よりも 450°Cの方が全転換率の大なる事が示されている。又ニコチン酸及びピリジンの転換率の総和は 350°Cの方が大であり、利用面から、ピリジンを主体とするならば、350°C を選ぶべきと考へられる。従つて未反応物は 300°C より高温 500°C に至るに従い、減少し、5% 程度に減少して来る。併し乍ら滴下速度を 5 g/hr に減少せしめた場合は、理論空気量比(ニコチン酸が得られると考へた場合の) 9.9 の場合は、前と同様未反応物の%は温度上昇と共に減少してくるが、ニコチン酸の収率は 350~425°C 附近まで稍一定に近い値を示し、ピリジンの収率は 400°C を最大点として示され、漸次それ以上の温度と共に僅か乍ら減少する。この事実は第 6 図で示される様に第 5 図と比較して明らかに説明されうる。即ち第 5 図では 350°C に於て、ピリジンが最大であ

第 6 図  $\text{SnO}_2$  触媒 ( $\text{Cl}_2$  なし) (0.35 g/4.5 cc) (5~10 mesh)

カルボン酸, ピリジン, 未反応物の収率と反応温度  
(理論空気量比 9.9, 滴下速度 5 gr/hr)

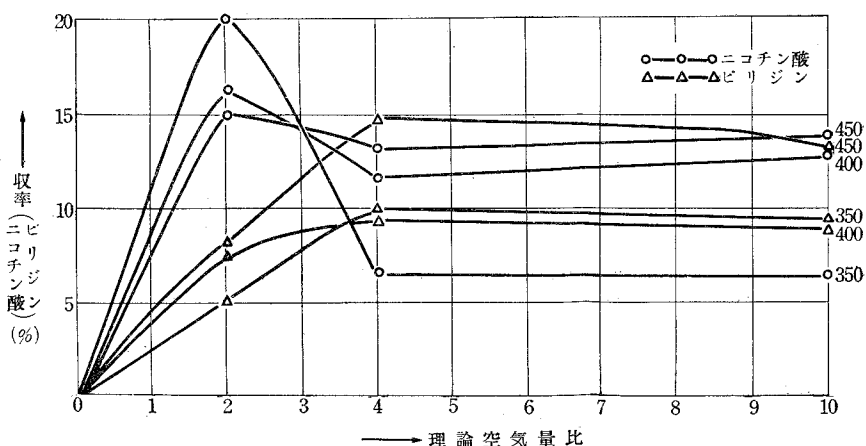
るが、その空気量/キノリン濃度がこの装置の大きさに適当しているからであるが、第6図のように、その濃度が約2倍となつた場合には、キノリンの濃度の僅少のため、即ち空気による稀釈の甚しいため、350°Cでは酸化反応は第5図に比較して弱いと考へられ、ニコチン酸は稍大なるも、ピリジンは甚だ少いし、全転換量も同様少い。併し、温度の上昇により、始めて酸化反応が大となり、400°Cに於てピリジンが最大値を示すに至る。第5図、第6図何れも完全燃焼の%は温度上昇と共に増大する。又3 g/hrの滴下速度で、空間速度33000で、流量195 l/hrでは、第6図に比較し、キノリン濃度が可なり小になるが、その影響の余りない事が第3表に於て示される。以上は軽石の大きさ5~10 meshのものについてであるが、20 mesh以上、5 mesh以下では、前者は収率は若干上昇するも、圧力がかかり、実験に不適當であり、後者は表面積は余りに減少し、収率は急激に減少するので、此处では省略した。即ち此の実験では、ニコチン酸の収率よりも、ピリジン収率を問題点とした。

#### II (ロ) $\text{SnO}_2$ 触媒/軽石 (0.077 g/cc 径石) (10 mesh) ( $\text{Cl}_2$ の影響)

0.077 g  $\text{SnO}_2$ /cc 軽石の濃度の触媒に、実験的に精製を不十分にしたために、0.005 g/cc の  $\text{Cl}^-$  を含有した場合には、純粋な  $\text{SnO}_2$  触媒に於ける酸化と可なり異なつた反応状況を示した。第4表、第7図に示すと、

第4表  $\text{SnO}_2$  触媒 ( $\text{Cl}_2$  の影響) (0.077 g/cc 軽石) (10 mesh)

実験 番号	反応温度 (°C)	浴 温 (°C)	試 料 流 量 (g/hr)	空気流量 (l/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノリン (モル比)	反 応 時 間 (hr)	ニコチン 酸 理 論 率 (%)	ピリジン 理論収率 (%)
64	350	325	9	70	33000	45.2	1	20.0	5.0
65	400	375	9	70	33000	45.2	1	16.0	7.5
66	450	400	9	70	33000	45.2	1	15.0	8.0
67	500	435	9	70	33000	45.2	1	10.0	5.5
68	350	330	9	140	33000	90.4	1	6.5	10.0
69	400	380	9	140	33000	90.4	1	11.6	9.5
50	450	415	9	140	33000	90.4	1	13.0	15.0
51	500	445	9	140	33000	90.4	1	7.0	6.0
52	350	320	5	195	33000	224	1	6.9	9.5
53	400	375	5	195	33000	224	1	12.8	9.0
54	450	415	5	195	33000	224	1	14.0	13.1
55	500	440	5	195	33000	224	1	7.5	5.5
56	350	325	3	195	33000	375	1	10.0	10.2
57	400	378	3	195	33000	375	1	15.0	9.5
58	450	423	3	195	33000	375	1	17.0	13.5
59	500	450	3	195	33000	375	1	9.0	5.9



第 7 図  $\text{SnO}_2$  触媒/軽石 (0.005 g/cc の  $\text{Cl}^-$  を含む) (0.07 g  $\text{SnO}_2$ /cc 軽石) (10 mesh)  
カルボン酸, ピリジンの収率 (350~450°C) と理論空気量比  
(滴下速度 5~9 g/hr, 空間速度 33000 cc/hr/cc)

滴下速度は 5~9 g/hr, 空間速度 33000 cc/hr/cc の範囲で行った結果では, 空気量/キノリン 45.2 では, 350°C, 400°C, 450°C の順にニコチン酸が減少し, ピリジンは逆に 450°C を最大点としてそれ以上の温度では減少する。つまり理論空気量比 2 の場合である (実験番号 64~67)。併し, 理論空気量比増大により, 即ち理論空気量比 4 になるに及び, 逆転し, 350°C, 400°C, 450°C の順にニコチン酸の収率が増大する。ピリジンも 450°C が最大値を示す。即ち理論空気量比 4 以上では殆んどこの傾向が強くなり, キノリンの濃度による影響が低温 350°C では甚しく, 高温につれて, その影響即ちこの場合はニコチン酸の収率の低下は少ない。併しピリジンの生成は 350°C, 450°C に於いて, キノリン濃度の影響は多く, 400°C に於いてその影響は少ない。何れにしても,  $\text{Cl}^-$  の含有はニコチン酸及びピリジンの収率を各温度に渡って減少させる結果を将来する。又 3 g/hr の滴下速度の場合も同様であるが, 何れも収率は若干増大するのみである (滴下速度小のため)。

## II (イ) $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 触媒 (0.36 g/4.4 cc 軽石)

前報に於いて  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  単元触媒及び  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を附着させ, 担体を軽石に用いた 3 の例を報告したが, 何れもピリジンを主目的として 450°C 以上でなければ生じない事, 並びに  $\text{H}_3\text{PO}_4$  附着の場合には, ニコチン酸の生成→ピリジンへの脱カルボン酸化の傾向の強い例を示したが, 今回は低温 300°C 附近より高温 500°C 附近の広範囲について,  $\text{SnO}_2$  を  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  に添加し, 脱カルボン酸化の弱い状態に置こうとして行ったものである。その結果を第 5 表に示す。

第 5 表に示される様に, 空間速度 7000~43300 の範囲及び試料流量 3~10 g/hr, 空気流量 70~195 l/hr の範囲について行った。150 l/hr の空気流量, 33300 の空間速度では, 試料流量

第 5 表  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$  触媒 (0.36 g/4.4 cc 軽石)

実験番号	反応温度 (°C)	浴 温 (°C)	試料流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノリン (モル比)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)
60	350	340	10	150	33300	86.4	1	54.6
61	400	370	10	150	33300	86.4	1	55.2
62	450	400	10	150	33300	86.4	1	63.4
63	500	465	10	150	33300	86.4	1	46.4
64	300	300	3	150	33300	288.3	1	—
65	320	310	3	150	33300	288.3	1	15.0
66	350	330	3	150	33300	288.3	1	59.0
67	380	350	3	150	33300	288.3	1	60.5
68	400	375	3	150	33300	288.3	1	62.6
69	450	400	3	150	33300	288.3	1	65.5
70	500	460	3	150	33300	288.3	1	39.0
71	320	305	5	195	43300	224.8	1	10.0
72	350	330	5	195	43300	224.8	1	47.0
73	380	355	5	195	43300	224.8	1	50.5
74	400	370	5	195	43300	224.8	1	57.5
75	450	405	5	195	43300	224.8	1	60.4
76	500	450	5	195	43300	224.8	1	40.5
77	380	345	3	90	20000	173.1	1	58.5
78	400	370	3	90	20000	173.1	1	61.0
79	450	410	3	90	20000	173.1	1	63.0
80	475	415	3	90	20000	173.1	1	55.0
81	380	340	3	70	7000	134.4	1	60.0
82	400	365	3	70	7000	134.4	1	62.5
83	450	405	3	70	7000	134.4	1	64.0
84	480	425	3	70	7000	134.4	1	60.5
85	450	405	3	90	9000	173.1	1	63.8
130	450	405	3	150	33300	288.3	3/4	50.0
131	450	405	3	150	33300	288.3	1/2	35.0
132	450	405	3	150	33300	288.3	1/4	18.0
133	455	400	3	150	33300	288.3	2	62.0
134	450	395	3	150	33300	288.3	3/2	64.0
135	450	398	3	150	33300	288.3	3	60.0

小即ち空気量/キノリンモル比の大なる場合一般にニコチン酸の収率を増大し、450°C に於いてその収率は最大である。450°C 以上では、完全燃焼及びピリジンへの酸化のために収率は可なり減少するものと考えられる(実験番号 60~70)。又試料流量 3 g hr 一定、軽石坦体 4.5 cc 一定、空間速度の関係を見るならば、33300 が最大の収率を示す(400~450°C)。又坦体容量 10 cc に増加した場合はニコチン酸の収率が増大する(実験番号 81~84; 77~80; 64~70)。又その反応時間と収率との関係を示せば、1 時間以内では収量悪く、少なくとも 1 時間以上必要である

(第11図に示される。)(実験番号130~134)。何れも反応温度  $450^{\circ}\text{C}$  が最適とされ、その最大収率は65.5% (実験番号69) である。併し、 $350^{\circ}\text{C}$  より可なりニコチン酸の収量が増大する点は、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  単元触媒と異なる点である。

## II (=) $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 (0.5 g/4.4 cc 軽石) (10 mesh)

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  に  $\text{SnO}_2$  の添加によつて可なりニコチン酸の脱カルボン酸化が  $350\sim 450^{\circ}\text{C}$  に於いて著しく抑制されたが、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2$  のモル比を 1:3 に変えることにより、一層効果の結果を齎らしているが、その例を第6表に示す。

この表の実験番号 86~91 で分る様に、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2 = 1:1$  の場合よりもニコチン酸の

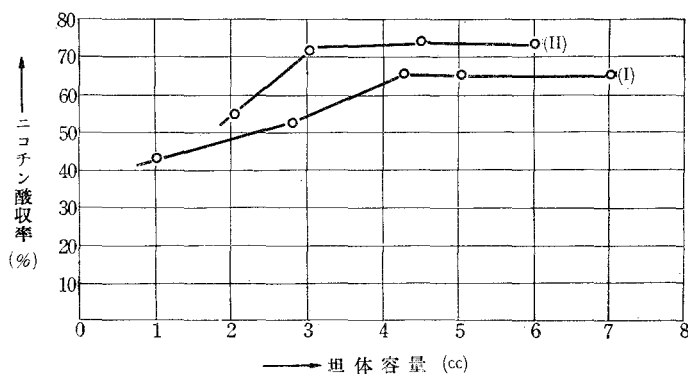
第 6 表  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒 (0.53 g/4.4 cc) (10 mesh)

実験番号	反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	浴 温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	試料流量 (g/hr)	空気流量 ( $\ell/\text{hr}$ )	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノリン (モル比)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)	備 考
86	300	300	9.5	150	33300	90.8	1	—	担体容量 4.5 cc
87	320	310	9.5	150	33300	90.8	1	15.0	
88	350	330	9.5	150	33300	90.8	1	69.3	
89	400	365	9.5	150	33300	90.8	1	74.0	
90	450	415	9.5	150	33300	90.8	1	65.2	
91	500	455	9.5	150	33300	90.8	1	50.4	3 cc
92	350	335	7.0	110	36600	90.5	1	65.7	
93	400	380	7.0	110	36600	90.5	1	72.0	
94	450	425	7.0	110	36600	90.5	1	58.2	
95	500	475	7.0	110	36600	90.5	1	46.3	
96	400	375	10.5	110	73300	60.3	1	45.2	1.5 cc
97	400	365	9.8	110	39300	64.6	1	52.8	2.8 cc
98	400	360	9.5	110	25300	66.7	1	67.2	4.3 cc
99	400	360	10.1	110	21500	62.7	1	65.2	5.1 cc
100	400	370	5.1	50	41700	56.4	1	40.7	1.2 cc
101	400	370	4.8	66	42600	79.0	1	53.2	1.5 cc
102	400	370	9.8	110	40700	64.6	1	60.2	2.7 cc
103	400	370	9.8	150	32600	88.1	1	74.0	4.5 cc
104	400	370	10.2	182	29900	102.7	1	60.5	6.0 cc
105	400	370	9.8	150	32700	88.1	2/3	50.4	反応時間 との関係
106	400	370	9.8	150	32700	88.1	1	74.0	
107	400	370	9.8	150	32700	88.1	3/2	70.0	
108	400	370	9.8	150	32700	88.1	2	69.8	
109	400	370	9.8	150	32700	88.1	3	68.0	
110	400	370	9.8	150	32700	88.1	5	67.0	7.0 cc
126	400	375	10.5	110	15710	60.3	1	65.5	
127	400	370	8.0	130	65000	89.2	1	55.0	
128	405	370	8.0	130	21666	89.2	1	73.5	
129	400	370	9.8	150	32700	88.1	1/3	30.2	2.0 cc
									6.0 cc

収率が 350~500°C の広範囲に渡つて上昇している。又 400°C に於いて最大収率を示している点から、そのモル比 1:3 の方が遙かに低温に於いて有効的で、1:1 モル比の場合の最大収率を示す 450°C に比較し、反応速度が大である。この場合ニコチン酸及び完全燃焼の併発的の反応が起き、ピリジンは殆んど生じていない。これは低温 350~450°C の範囲で、ニコチン酸生成の反応速度が  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  単元触媒では余り大でないが、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$  によつて反応速度の増大となり、収率を高め、 $\text{SnO}_2$  モル比の増大と共に、最大収率温度が更に 450°C より 400°C に移行したものと考えられる。併し乍ら、脱カルボン酸化への反応速度は殆んど少ない場合の例と考えられる(実験番号 86~91; 60~63) (第 8 図参照)。

次に空気量/キノリンモル比、ほぼ一定 (90.8~90.5)、空間速度の影響を見るならば、各温度について、33300 より 36600 に空間速度を増大することにより、収量は減少する(実験番号 86~95)。又濃度 (空気量/キノリン) モル比 60.3~66.7, 21500~73300 の空間速度の変化の場合即ち、流量を一定にし、坩堝容量を変えた場合には、25500 の空間速度即ち坩堝容量 4.3 cc の場合が、400°C の反応温度に於いて、ほぼ一定のニコチン酸の良収率を示す。従つて此以下の容量では低収率を示し、此以上では殆んど一定収率となる。之の坩堝の大きさは 10 mesh である(実験番号 96~99, 126; 89, 93, 127, 128)

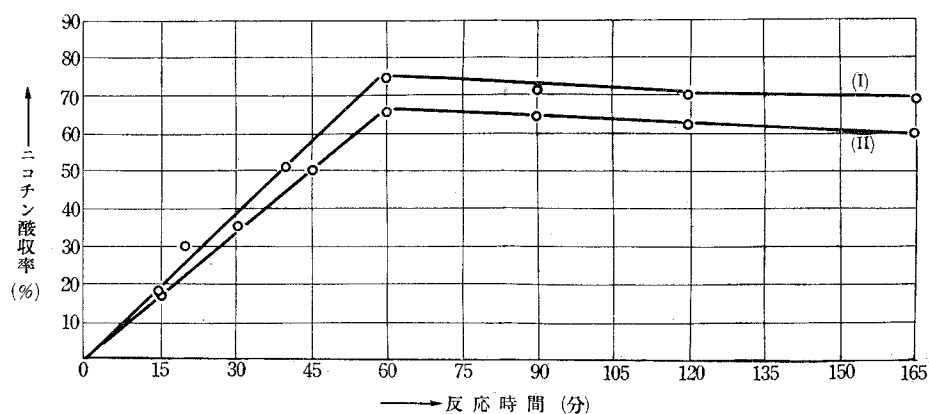
この図で分る如く、400°C では 4.3 cc 以上坩堝容量が増大しても収率は増大しない。最適容量が存在することになる。何れも反応時間 1 時間、滴下速度 7.0~10.5 g/hr の範囲である。又反応時間と収率との関係は 400°C の反応温度では、反応後 1 時間が最適であり、それまで急激に収率が增大する。併し 1 時間以後では僅か乍ら収率は減少し、5 時間後には 74% より 67



	反応温度 (°C)	時 間 (hr)	滴下速度 (g/hr)	理論空 気量比
(I)	400	1	9.5~10.5	2.8~2.6
(II)	400	1	7.0~9.5	4.0

第 10 図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒/軽石 (0.53 g/4.4 cc) (10 mesh)  
収率と坩堝容量との関係





	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ モル比	$\text{SnO}_2$	触媒濃度 (g/cc)	空間速度 (cc/hr/cc)	反応温度 (°C)	理論空 気量比
(I)	1:3		0.53/4.4	32700	400	3.8~4.0
(II)	1:1		0.36/4.4	33300	450	4.0

第 11 図 触媒酸化における反応時間と収率

%に減少し、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4:\text{SnO}_2=1:1$  に比較し類似的である。その関係を第 11 図に示す。

併し連続的操作上からは若干の収率の低下は免れないとすれば、1 時間以上と反応時間を限定する必要がある。実験番号 100~104 は流量並びに担体容量を変えた場合であるが、担体容量 4.5 cc 程度が収率の最大値を示していることから、前上の結果とほぼ一致する。

次に  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4+3\text{SnO}_2$  触媒 (0.53 g/4.4 cc) に用いた担体軽石の粒度の影響については第 7 表の如く、各温度について検討すれば、空間速度 33300、空気流量 150 l/hr、空気量/キノリン 90.8 の一定条件の下では、350°C に於いては 20, 10, 5 mesh の順に 400°C に於いては 20, 10,

第 7 表  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4+3\text{SnO}_2$  触媒 (0.53 g/4.4 cc) 粒度の影響

実験 番号	反応 温度 (°C)	浴温 (°C)	試料 流量 (g/hr)	空気 流量 (l/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノ リン (モル比)	担体の 大きさ (mesh)	反応 時間 (hr)	ニコチン 酸理論 収率 (%)	CO <sub>2</sub> 完全燃焼 (理論%)	未反応物 (error) (%)
111	325	310	9.5	150	33300	90.8	20	1	15.5	5.2	79.0 (0.3)
112	355	330	9.5	150	33300	90.8	20	1	69.8	7.1	22.1 (1.0)
113	407	365	9.5	150	33300	90.8	20	1	74.5	10.5	13.0 (2.0)
114	460	415	9.5	150	33300	90.8	20	1	65.0	20.0	12.0 (3.0)
115	505	455	9.5	150	33300	90.8	20	1	49.5	41.0	8.5 (1.0)
116	320	310	9.5	150	33300	90.8	5	1	14.0	3.0	80.0 (3.0)
117	350	330	9.5	150	33300	90.8	5	1	67.5	5.1	25.1 (2.3)
118	400	365	9.5	150	33300	90.8	5	1	72.5	7.4	18.1 (2.0)
119	452	415	9.5	150	33300	90.8	5	1	63.5	15.9	17.5 (3.1)
120	495	450	9.5	150	33300	90.8	5	1	46.5	35.0	15.5 (3.0)

5 mesh の順に、450°C ではほぼ前記と同様にニコチン酸の収量は減少する (実験番号 112, 88, 117; 113, 89, 118; 115, 90, 119)。

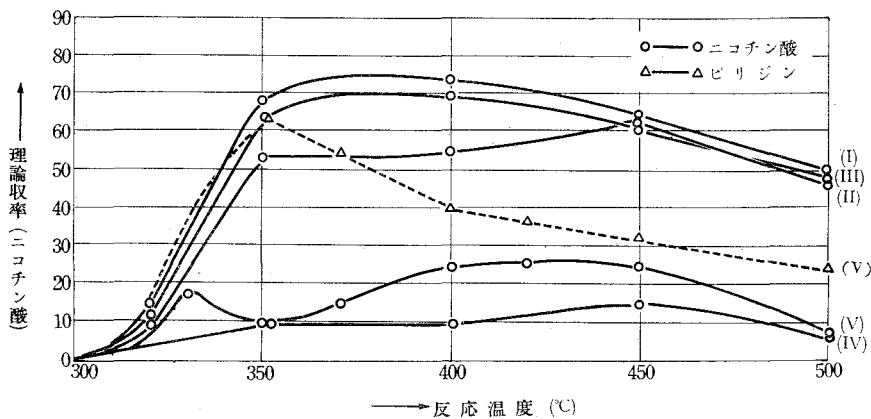
従つて担体の大きさは 20 mesh が良い結果を示すが、細粒度が極端になると収率は増大するも、圧がかかり、実験に困難を来す。従つて本実験では 10 mesh 程度が良好と思われる。

次に  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒の軽石附着量の関係を示した場合が第 8 表である。

第 8 表  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒 (0.32 g/4.4 cc) (10 mesh)

実験番号	反応温度 (°C)	浴温 (°C)	試料流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	Air/キノリン (モル比)	担体の大きさ (mesh)	反応時間 (hr)	ニコチン酸理論収率 (%)	CO <sub>2</sub> 完全燃焼 (理論%)	未反応物 (error) (%)
121	320	310	9.5	150	33300	90.8	10	1	13.0	3.5	80.0 (3.5)
122	350	335	9.5	150	33300	90.8	10	1	65.0	6.2	30.5 (2.3)
123	400	365	9.5	150	33300	90.8	10	1	70.5	8.4	19.5 (1.6)
124	450	415	9.5	150	33300	90.8	10	1	61.2	18.2	17.5 (3.1)
125	490	445	9.5	150	33300	90.8	10	1	48.5	39.2	20.7 (1.8)

即ち第 6 表に用いた場合よりも、触媒濃度を小にした場合 (0.32 g/4.4 cc) では、33300 の空間速度、空気量/キノリン 90.8、空気量 150 ℓ/hr の場合に、若干収率が低下することである (実験番号 121~125; 86~91)。又濃度 (触媒) を 0.53 g/4.4 cc 以上に高めるならば、増大する可能性は強いのであるが、附着が甚だ難しく、この程度に止めた。何れにしる、400°C の反応温



	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4/\text{SnO}_2$	触媒 (g/cc)	空間速度 (cc/hr/cc)	理論空気量比	滴下速度 (g/hr)
(I)	1/3	0.53/4.4	33300	3.8~4.0	9.5
(II)	1/3	0.32/4.4	33300	3.8~4.0	9.5
(III)	1/1	0.36/4.4	33300	3.8	10.0
(IV)	$\text{SnO}_2$ (Clを含む)	0.07/4.4	33300	4.0	9.0
(V)	$\text{SnO}_2$ (pure)	0.35/4.5	38890	4.97	9.0

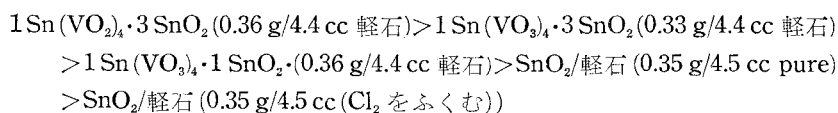
第 8 図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  と  $\text{SnO}_2$  の mol 比変化における反応温度と収率

度に於いて収率は最大値を示す。

## II (b) $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ と $\text{SnO}_2$ とのモル比変化に於ける反応温度と収率

既に  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{SnO}_2$  触媒につき述べたが、之を総括すると、第 8 図に示される。

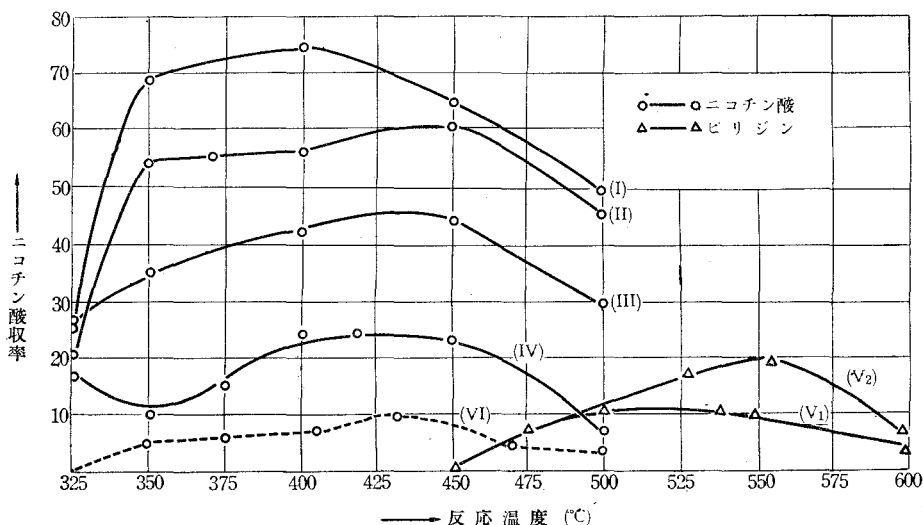
何れも  $300^\circ\text{C}$  附近、 $500^\circ\text{C}$  以上ではニコチン酸収率は少ないが、 $350\sim 450^\circ\text{C}$  の反応温度では夫々につき収率の良い条件をとつて比較すると、空間速度 33300、理論空気量比 4~5、滴下速度 9~10 g/hr に於いて次の順位でニコチン酸の収率が減少する。



但し  $350^\circ\text{C}$  に於いて  $\text{SnO}_2$  はピリジン収率最大値を示すのが特異である。又ニコチン酸の収率が  $350\sim 450^\circ\text{C}$  に渡つて、余り変動がないのは寧ろ  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  と  $\text{SnO}_2$  の複合触媒である。比較的用い易い触媒であることが確認される。

## II (c) 触媒及び無触媒酸化に於ける反応温度と収率

総括的に今迄に用いられた触媒及び無触媒に於ける酸化を反応温度と収率との関係で示す

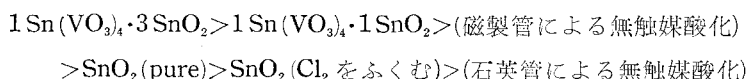


			反応時間 (hr)	理論空気量比
(I)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 0.53 g/4.4 cc	空間速度 33300	1	4.0
(II)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 0.36 g/4.4 cc	" 33300	1	4.0
(III)	磁製管による無触媒	線速度 23600	1	4.0
(IV)	$\text{SnO}_2$ (pure) 0.35 g/4.4 cc	空間速度 33300	1	4.0
(V <sub>1</sub> )	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ 5 g/2.8 cc	" 33300	1	3.8
(V <sub>2</sub> )	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ 5 g/2.8 cc + $\text{H}_3\text{PO}_4$ 5.6 cc	" 33300	1	3.8
(VI)	石英管による無触媒	線速度 22420	1	4.0

第 9 図 触媒及び無触媒酸化反応温度と収率

と、第9図になる。

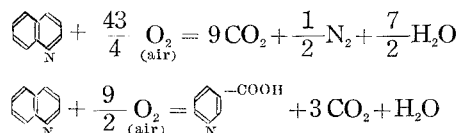
第8図に於いて既に  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  及び  $\text{SnO}_2$  について述べたが、無触媒酸化と比較すれば、石英管による無触媒酸化では、 $330^\circ\text{C}$  附近より反応し、最大収率 10% ( $430^\circ\text{C}$  に於いて) で線速度 22420, 理論空気量比 4.0 で最低で、磁製管による(無添加物)無触媒酸化は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  その他の影響により、石英管による無触媒酸化よりも収率は増大する。これを順位にしてあらわせば、収率の点から



但し、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  は  $500^\circ\text{C}$  以上でピリジンを生成し、 $550^\circ\text{C}$  が最大値を示す。従つて  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 \cdot 3 \text{ SnO}_2$  が無触媒酸化に比較して良い結果を示す。何れの場合も  $(\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  単元触媒を除いて、 $350^\circ\text{C}$  より急激に収率が上昇し、 $450^\circ\text{C}$  以上に於いて、その熱分解又は酸化が進行する。

## II (b) 物質収支の検討

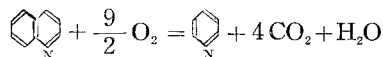
$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3 \text{ SnO}_2$  系触媒 (0.53 g/4.4 cc 軽石) について特に物質収支を検討した。第7表、並びに (0.32 g/4.4 cc) の濃度のものでは、第8表に示される。即ち(試料を S モルとすると)



これらの反応に於いて、ニコチン酸、完全燃焼の場合

$$\text{完全燃焼モル\%} = \frac{[(\text{CO} + \text{CO}_2) \text{モル数}] - 3(\text{ニコチン酸モル数})}{9S} \times 100$$

但し、ニコチン酸以外にピリジンが完全燃焼と共に得られる場合、次の如く完全燃焼%を表わす。



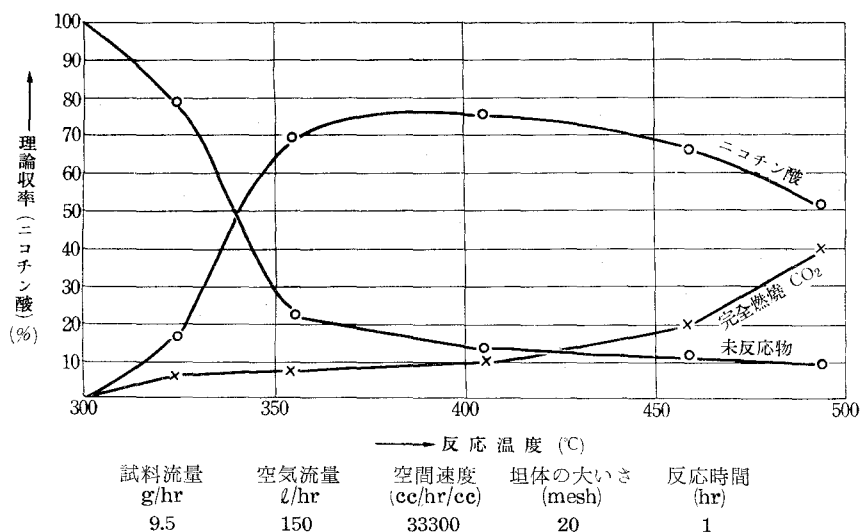
完全燃焼モル%

$$= \frac{[(\text{CO} + \text{CO}_2) \text{モル数}] - 3(\text{ニコチン酸モル数}) - 4(\text{ピリジンモル数})}{9S} \times 100$$

若しも高温でピリジンと完全燃焼のみであれば、

$$\text{完全燃焼モル\%} = \frac{[(\text{CO} + \text{CO}_2) \text{モル数}] - 4(\text{ピリジンモル数})}{9S} \times 100$$

何れもモル%であらわす。又  $\text{CO}_2$  はガス分析と全気体流量より、又  $\text{CO}$  も  $\text{CO}_2$  に換算して計算する。実験番号 111~120; 121~125 で分る如く、未反応物の実験値が計算値に比較し、

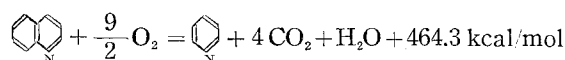
第 12 図  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒収支の検討

最高 3.5% 程度低く出る。これはガス分析に於ける測定温度の補正をしない点からくと思われる。又キノリン未反応物の容量分析から誤差も僅か乍らありうと考えられる。併しガス分析については正確にはガスクロマイグラフィによるべきと考えられる。第 12 図にその物質収支を示す。

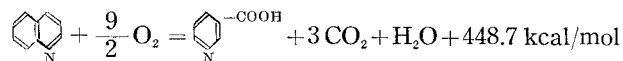
#### IV. 熱力学的考察

前報に於いてキノリンよりピリジン生成の場合の平衡恒数を計算し、熱力学的に酸化合成の可能性を論及したが、今回はその中間段階としてのニコチン酸の熱力学的可能性及びキノリン酸の生成に関して熱力学的データにより求めて見る。

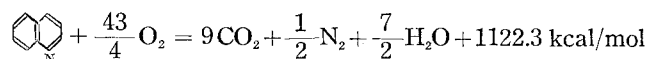
##### (1) キノリン→ピリジン生成



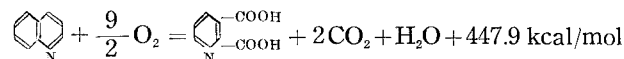
##### (2) キノリン→ニコチン酸生成



##### (3) キノリン→完全燃焼



##### (4) キノリン→キノリン酸生成



## (1) ピリジン生成の平衡恒数と反応温度

$T^{\circ}\text{K}$	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\log K_p$	343	257	208	174	150	132	120	101

$$\circ \left( \log K_p = \frac{464300}{4.573 T} + 0.875 \log T + 3.31 \right)$$

## (2) ニコチン酸生成の平衡恒数と反応温度

$T^{\circ}\text{K}$	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
$(-\Delta H_T)$	44873	448741	448724	448800	449173	449257	449573	449979	450424
$(-\Delta S_T)$	11.157	11.055	11.027	11.3013	11.589	12.532	12.436	12.523	15.057
$(-\Delta G_T)$	—	445425	444313	443150	442218	440526	439624	438709	435363
$\log K_p$		324.5	242.7	193.6	161.09	137.5	120.1	106.5	95.1

## (3) 完全燃焼に於ける平衡恒数と反応温度

$T^{\circ}\text{K}$	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\log K_p$	1241	832	628	506	424	366	322	288	245

$$\circ \left( \log K_p = \frac{1122300}{4.573 T} + 2.1875 \log T + 9.3 \right)$$

## (4) キノリン酸生成の平衡恒数と反応温度

$T^{\circ}\text{K}$	298	300	400	500	600	700	800	900	1000
$(-\Delta H_T)$	447992	447987	447833	447974	448316	448886	449672	450922	452032
$(-\Delta S_T)$	38.672	38.653	37.984	38.374	38.704	40.000	41.104	42.254	43.604
$(-\Delta G_T)$		436491	432639	428787	425094	420886	416789	412902	408428
$\log K_p$		318.2	236.4	187.4	154.8	131.4	113.8	100.2	89.2

(1), (3) は何れも Nernst's equation

$$\left( \log K_p = -\frac{Q_p}{4.575 T} + 1.75 \log T \sum n_j + \sum n_j c_j \right)$$

より求めた。又 (2), (4) は次式により求めた。

$$\left( \log K_p = -\frac{(-\Delta G_T)}{4.575 T} \right), \quad (\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_p^{\circ} - T(\Delta S_T^{\circ}))$$

$$\left( \Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{298}^{\circ} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT \right), \quad \left( \Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT \right)$$

$\sum n_j$ : 生成系と原系とのモル数の差

$Q_p$ : 反応熱

$T$ : 絶対温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )

$\Delta G_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  に於ける遊離エネルギー変化

$\Delta H_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  に於ける熱含量の変化

$\Delta S_T$ :  $T^{\circ}\text{K}$  に於けるエントロピー変化

$\Delta C_p$ : 恒圧  $p$  に於ける熱容量の差

キノリンよりニコチン酸生成の可能性は、平衡恒数が  $200 \sim 1000^{\circ}\text{K}$  附近の実験室で行え



5)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$  触媒/軽石 (0.36 g/4.4 cc) (10 mesh) では、反応温度  $450^\circ\text{C}$  が最適温度で、空間速度 33300, 反応時間 1.5 時間以上, 滴下速度 3 g/hr の場合, 最高収率 (ニコチン酸) を示す。 $450^\circ\text{C}$  以上ではニコチン酸の酸化熱分解が起る。

6)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$  触媒/軽石 (0.53 g/4.4 cc) (10 mesh) では、

(i)  $\text{SnO}_2$  のモル数の添加と共に収率を増大する (ニコチン酸)。 $400^\circ\text{C}$  に於いて空間速度 33300, 理論空気量 3.8~4.0 で最高収率 (ニコチン酸) 75% を示す。此の触媒は濃度小と共に収率を減少する。又収率は  $350\sim 450^\circ\text{C}$  までは増減が少ない。使用に適すること。

(ii) 粒度は 20 mesh が収率を大にするが、化学工学的には 10 mesh がよいこと。

(iii) 反応時間は 1 時間以上必要である (一定値をうる)。

(iv) 担体容量は (4.3~4.5 cc) を限度とし、それ以上は収率は殆んど増大しない。

(v) 物質収支では約 3.5% の誤差があること。正確にはガスクロマトグラフィを使用すべきである。

7) (i) 触媒酸化と無触媒酸化では触媒酸化が各温度に渡つて、ニコチン酸の収率は遙かに大であること。但し磁製管使用の場合は可なり器壁反応により収率のよいこと。

(ii)  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  と  $\text{SnO}_2$  とによる複合触媒では、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 : \text{SnO}_2 = 1:3 > 1:1 > \text{磁製管による場合} > 0:1 (1:0) > \text{無触媒の順にニコチン酸の収率が低下する}$ 。但し  $\text{SnO}_2$  はピリジンを併発すること、及び高温で  $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$  単元触媒がピリジンを得ること。

8) 熱力学的にニコチン酸生成は可能である。キノリン酸の生成は可能なるも、本実験の温度内では得られなかつたのは熱分解によるものと考える。

本実験では終始御指導下さつた理学博士佐藤久次教授に厚く感謝の意を表す。又実験を援助された山田国雄、嶋崎晃弘、穂坂既一、飯島孝、轟木清幸の諸工学士に感謝の意を表す。又本実験の試料については富士鉄株式会社 (輪西) の労をわずらわし、種村正化工部長、玉置喜平次氏に併せて感謝の意を表す。又本実験の一部は北海道科学研究費によつてなされた事を附記する。

(日本化学会, 北海道地方大会講演——室蘭富士鉄株式会社, 昭和 33 年 7 月)

(昭和 34 年 4 月 30 日受理)

## 文 献

- 1) 小松藤男: コールタール協会誌, **6**, 49 (1954).
- 2) C. F. Woodward, C. O. Badgett and Jerome, G. Kaufman: Ind. Eng. Chem. **36**, 202 (1896).
- 3) Dr. F. Raschig, G. mb. u. Brit. 710, 192, June. 9 (1954).
- 4) C. F. Woodward, C. O. Badgett, and J. J. Willaman: J. Ind. Eng. Chem. **36**, 540 (1944).
- 5) Yokoyama: Bull. Chem. Soc. Japan. **1**, 1038 (1932).
- 6) Craver (to Barrett), u. s. Patent, 1, 489, 741 (1924).



- 7) Huber: Ann. **141**, 271 (1867).
- 8) Laiblin: Ber. **10**, 2136 (1877).
- 9) Weidel: Ann. **165**, 331 (1873).
- 10) Woodward, Badgett and Kaufman: J. Ind. Eng. Chem. **36**, 544 (1944).
- 11) Milbauer: I. Chem. Obzar, **11**, 1, 65, 132, 183, 208 (1936).
- 12) Lauro, M. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **3**, 401 (1931).
- 13) Bradstreet, R. B.: Chem. Rev. **27**, 331 (1940).
- 14) Weidel, H.: Ann. **165**, 330 (1873).
- 15) Max. B. Mueller: U.S. 27, 2513099 (1950).
- 16) C. F. Woodward, C. O., Badgett and Jerome, G. Kaufman; Ind. Eng. Chem. **36**, 202 (1896).
- 17) 小松藤男: 化学と電気 (伊藤超短波研究所), **4**, 16 (1956).
- 18) 小松藤男: 室工大研報, **2**, 93 (1955).
- 19) König, W.: J. Prakt. Chem, **66**, 150 (1904).
- 20) Waisman, H. A. and Elevehim, C. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**, 121 (1941).
- 21) W. Fresenius und A. Krutenacker: Zeitschrift. für Analytische Chemie **136**, 411~15 (1952).
- 22) Taylor and Baker: Sidgwick's Organic. Chemistry of Nitrogen 533 (1937) (Oxford).
- 23) 小松藤男: 室工大研報, **1**, 709 (1954).
- 24) 小松藤男: コールタール協会誌, **10**, 525 (1958).
- 25) 小松藤男: コールタール協会誌, **10**, 575 (1958).